

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

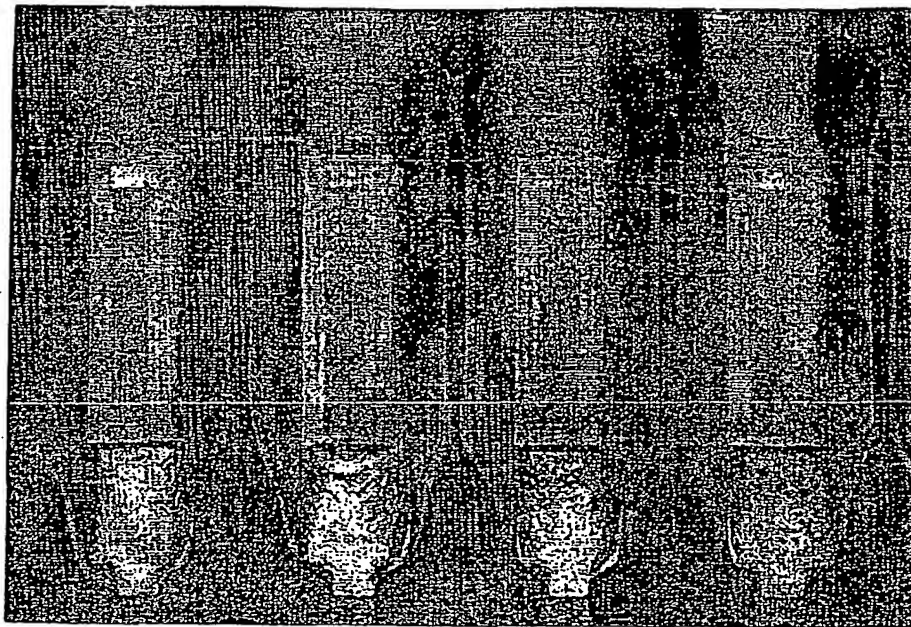
(10) 国際公開番号
WO 2004/089573 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B23K 35/22, 35/26 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004653 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田 昌彦
(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) (HIRATA, Masahiko) [JP/JP]; 〒6390227 奈良県香芝
(25) 国際出願の言語: 日本語 市鎌田 5 3 8 - 1 2 Nara (JP). 田口 稔孫 (TAGUCHI,
(26) 国際公開の言語: 日本語 Toshihiko) [JP/JP]; 〒3440116 埼玉県北葛飾郡庄和
(30) 優先権データ: 豊田 良孝 (TOYODA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒3400164
特願2003-098405 2003 年 4 月 1 日 (01.04.2003) JP 埼玉県幸手市香日向 4 - 1 6 - 2 1 Saitama (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 千 (74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒1030023 東京
住金属工業株式会社 (SENJU METAL INDUSTRY 都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号 東山ビル Tokyo
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住 (JP).
橋戸町 2 3 番地 Tokyo (JP). 松下電器産業株式会 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
1 0 0 6 番地 Osaka (JP). DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/続葉有/

(54) Title: SOLDER PASTE AND PRINTED BOARD

(54) 発明の名称: ソルダペーストおよびプリント基板



(57) Abstract: A solder paste prepared by kneading an alloy powder and a flux, wherein the alloy powder is a mixed powder of at least one Sn-Zn based alloy powder and at least one Sn-Ag based alloy powder which optionally contains one or more of Bi, In, Cu and Sb, wherein the mixed powder contains 5 to 10 mass % of Zn, 0.005 to 1.5 mass % of Ag, and optionally contains one or more of 0.002 to 1.0 mass % of Cu, 0.005 to 15 mass % of Bi, 0.005 to 15 mass % of In, 0.005 to 1.0 mass % of Sb, and contains the balanced amount of Sn.

/続葉有/

WO 2004/089573 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 合金粉とフラックスを混練した溶ダペーストにおいて、合金粉が少なくとも1種のSn-Zn系合金の粉末と少なくとも1種のSn-Ag系合金の粉末との混合粉である。各合金はBi, In, CuおよびSbの1種または2種以上をさらに含有してもよい。混合粉の組成が、Zn: 5~10質量%; Ag: 0.005~1.5質量%; 所望によりCu: 0.002~1.0質量%; Bi: 0.005~15質量%; In: 0.005~15質量%; Sb: 0.005~1.0質量%の1種または2種以上; 残部: Snの組成となるように合金粉を配合する。

明 細 書

ソルダペーストおよびプリント基板

技術分野

本発明は、電子機器のはんだ付けに使用するソルダペースト、特にはんだ粉がPbを含有しないソルダペースト、およびこのソルダペーストではんだ付けしたプリント基板に関する。

背景技術

リフローはんだ付け法（以下、リフロー法ともいう）は、特に電子部品のはんだ付けに適している。リフロー法は、はんだ粉とフラックスからなるソルダペーストをプリント基板の必要箇所（典型的には、銅からなるランド）に印刷法や吐出法で塗布し、該塗布部に電子部品を搭載してから、リフロー炉と呼ばれる加熱装置で、ソルダペースト中のはんだ粉が溶融する温度に加熱して、電子部品をプリント基板にはんだ付けする方法である。

リフロー法では、一度の作業で多数箇所のはんだ付けができるばかりか、不要箇所にははんだが付着しないため、狭いピッチの電子部品に対してもブリッジを発生させずにはんだ付けできる。さらに、ソルダペーストが電子部品を仮固定できるので、ピンで電子部品を固定する必要がなく、またソルダペーストがフラックスを含有するため、フラックスの塗布作業が不要である。従って、リフロー法は生産性と信頼性に優れたはんだ付けが行え、電子部品の小型化、高密度化にも容易に対応できるという特長がある。

リフロー法に用いられる従来のソルダペーストには、古来より使用されてきた代表的なはんだ合金であるPb-Sn合金のはんだ粉が使用されてきた。Pb-Sn合金は、共晶組成(Pb-63Sn)の融点が183℃と低く、熱に弱い電子部品に対しても熱影響が少ない。また、Pb-Sn合金は、はんだ付け性に優れていて、未はんだやデューエット等のはんだ付け不良の発生も少ない。しかし、Pbのもつ毒性を懸念して、電子機器業界では、Pbを含まない、いわゆる「Pbフリーはんだ」の使用が強く要望されている。

Pbフリーはんだは一般にSnを主成分とするSn合金である。現在使われているPbフリーはんだとしては、Sn-3.5Ag（融点：221℃）、Sn-0.7Cu（融点：227℃）、Sn-9Zn（融点：199℃）、Sn-58Bi（融点：139℃）等の二元合金の他、これらにAg、Cu、Zn、Bi、In、Sb、Ni、Cr、Co、Fe、Mn、P、Ge、Ga等の1種または2種以上の第三元素を添加したものがある。これらの合金は、Sn-Ag系、Sn-Cu系、Sn-Zn系、またはSn-Bi系合金であると総称できる。

本発明でいう「系」とは、その合金そのもの、並びにさらに一種以上の多元素を添加した合金を包含する。例えば、Sn-Zn系合金とは、Sn-Zn合金そのもの、並びにSn-Znに第三元素を一種以上添加した合金を包含する。同様に、Sn-Ag系合金とはSn-Ag合金そのもの、並びにSn-Agに第三元素を一種以上添加した合金を包含する。

Sn-Ag系PbフリーはんだやSn-Cu系Pbフリーはんだは、Sn-AgまたはSn-Cuの共晶組成でも、融点が220℃以上である。そのため、これらをソルダペーストにしてリフロー法に使用すると、リフロー時のピーク温度が250℃以上となり、この温度は電子部品やプリント基板を熱損傷させる可能性がある。

Sn-Bi系Pbフリーはんだは、Sn-Biの共晶組成では融点が139℃近辺と低く、ソルダペーストにしてリフロー法に使用した時のピーク温度は200℃以下であり、電子部品やプリント基板への熱影響が避けられる。しかし、このBiを大量に含むPbフリーはんだは、融点が低すぎることから耐熱性に問題がある。つまり、電子機器のケース内が使用時にコイルやパワートランジスタ等の発熱で高温になると、このPbフリーはんだではんだ付けしたプリント基板のはんだ付け部は、接合強度が低下して剥離してしまう恐れがある。また、脆いBiを大量に含有しているこのPbフリーはんだには、はんだ付け部に少しの衝撃が加わっただけで簡単に剥離してしまうという別の欠点もある。

Sn-Zn系Pbフリーはんだは、Sn-Znの共晶組成の融点が199℃である。この融点は、従来のPb-Sn共晶はんだの融点に近いので、Sn-Zn系Pbフリーはんだは、ソルダペーストにしてリフロー法に使用した時のピーク温度を250℃以下とすることができ、電子部品やプリント基板に対する熱影響は少ない。しかし、Sn-9Zn共晶合金を用いたソルダペーストは、銅のはんだ付け部に対してはんだ付け性が悪いので、はんだが付着しない「未はんだ」や、はんだで濡れていても部分的に

はんだをはじいた状態の「ディウエット」のようなはんだ付け不良が発生することがある。このようなはんだ付け不良は、接合強度を弱くするばかりでなく、外観も悪くする。

また、Sn-9Zn共晶合金を用いた溶ダペーストは、銅ランドのプリント基板や銅製リードのはんだ付けを行った後、長年経過すると、腐食によりはんだが銅箔や銅ランドの界面から剥離することがある。はんだ付け部の剥離は、電子機器における故障の原因となる。

さらに、Sn-9Zn共晶合金の溶ダペーストは、はんだ付け時に微小なチップ部品が立ち上がるというチップ立ちも発生し易い。プリント基板にチップ立ちが起これば、これを組み込んだ電子機器が全く機能を果たせなくなる。

Sn-9Zn共晶合金の上記問題点を軽減または解消するため、第三元素を添加した多様なSn-Zn系鉛フリーはんだが提案されている。例えば、はんだ付け性の改良のためにBiを添加した鉛フリーはんだ（例、Sn-8Zn-3Bi、Sn-8Zn-3Bi-0.1Ag）が知られている。また、Sn-9Zn共晶近辺の合金にAgおよび／またはCuを添加して耐食性を向上させた鉛フリーはんだが特開平9-94687号公報に提案されている。

Sn-Zn合金にBi、Ag、Cu等の1種または2種以上を添加した鉛フリーはんだは、溶ダペーストとしてリフロー法に利用した時に、Sn-9Zn共晶合金より確かにはんだ付け性や剥離防止の改善効果はあるが、それでもなおはんだ付け不良やチップ立ちが発生することがある。

Sn-Zn系鉛フリーはんだにおいて、はんだ付け不良やチップ立ちが発生するのは、Sn-Zn系合金が1種類の合金の粉末であるためである。この合金粉は、溶融初期に一度丸まった状態になり、溶融はんだがそれ以上濡れ広がらなくなるので、はんだ付け不良が発生する。また、この合金粉は、溶融時に短い時間内に溶融する。そのため、リフロー時にチップの両側で温度が異なると（例えば、炉内の温度勾配または温度変化により）、先に溶融した側の合金が表面張力でチップを引張り上げてしまうため、チップ立ちが起こる。

Sn-Zn系鉛フリーはんだを用いた溶ダペーストにおけるはんだ付け不良やチップ立ちを防止するため、組成の異なる（融点が異なる）二種以上の鉛フリーはんだ粉の混合物（混合粉）を用いた溶ダペーストが特開平9-277082号公報に提案されている。また、共晶組成の2種以上の合金粉を混合した溶ダペーストが

特開平11-138292 号公報に、濡れ性改善のためにSn-Ag 合金粉に他の合金粉を混合したソルダペーストが特開平9-295182号公報にそれぞれ開示されている。

2種以上のはんだ粉の混合粉を用いたソルダペーストでは、先に融点の低い合金粉が溶け、その周囲に融点の高い合金粉が存在するため、先に溶けた融点の低い合金粉は丸まらず、そのままはんだ付け部に付着して良好なはんだ付けが行える。また、混合粉を用いたソルダペーストでは、先に融点の低い合金粉が溶け、しばらくしてから融点の高い合金粉が溶ける。従って、融点の高い合金粉が完全に溶けるまでに時間がかかり、その間に反対側でも融点の低い合金粉が溶け始めるため、チップ立ちが起こらない。

しかし、従来のSn-Zn 系鉛フリーはんだの混合粉を用いたソルダペーストは、リフロー時にはんだ付け部に微小はんだボールが発生するという問題がある。また、これらのソルダペーストでは長期間経過後に腐食により銅のはんだ付け部が剥離するという、耐食性の面での問題点は未解決のままである。

従って、耐食性が良好で、リフロー時に微小はんだボールの発生がないSn-Zn 系合金の鉛フリーソルダペーストが未だに求められている。

発明の開示

本発明は、合金粉とフラックスとを混練したソルダペーストに関する。本発明で用いる合金粉は、少なくとも1種のSn-Zn 系合金粉と少なくとも1種のSn-Ag 系合金粉とを混合した混合粉である。2種類の合金粉は、混合粉の組成が、Zn：5～10質量%、Ag：0.005～1.5 質量%、残部：Snの組成となるように配合する。これらの合金粉の一方または両方は、Cu、Bi、In、およびSbから選んだ1種または2種以上の合金元素をさらに含有していてもよい。

従って、本発明は、包括的には、合金粉とフラックスを混練したソルダペーストにおいて、合金粉がSn-Zn、Sn-Zn-Bi、Sn-Zn-In、Sn-Zn-Cu、Sn-Zn-Sb、Sn-Zn-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi、Sn-Zn-Cu-In、Sn-Zn-Cu-Sb、Sn-Zn-Bi-Sb、Sn-Zn-In-Sb、Sn-Zn-Cu-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb、Sn-Zn-Cu-In-Sb、Sn-Zn-Bi-In-Sb、およびSn-Zn-Cu-Bi-In-Sbの各合金よりなる群から選ばれた少なくとも1種のSn-Zn 系合金の粉末（Sn-Zn 系合金粉）と、Sn-Ag、Sn-Ag-Cu、Sn-Ag-Bi、Sn-Ag-In、Sn-Ag-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi、Sn-Ag-Cu-In、Sn-Ag-Bi-In、Sn-Ag-Cu-Sb、Sn

-Ag-Bi-Sb、Sn-Ag-In-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi-In、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb、Sn-Ag-Cu-In-Sb、Sn-Ag-Bi-In-Sb、およびSn-Ag-Cu-Bi-In-Sbの各合金よりなる群から選ばれた少なくとも1種のSn-Ag系合金の粉末（Sn-Ag系合金粉）とを混合した混合粉である。

これらの合金粉は、混合粉の組成が本質的に、Zn：5～10質量；Ag：0.005～1.5質量％；所望によりCu：0.002～1.0質量％、Bi：0.005～15質量％、In：0.005～15質量％、Sb：0.005～1.0質量％の1種または2種以上；残部：Snの組成となるように配合する。

ここで、「混合粉の組成」とは、混合粉を融解して均一な融液とした時の組成を意味する。

混合粉中におけるSn-Ag系合金粉の量（2種以上のSn-Ag系合金粉を使用した場合にはその合計量）は、混合粉の30質量％以下とすることが好ましい。

本発明者らは、Sn-Zn系Pbフリーはんだを用いてプリント基板の銅ランド上ではんだ付けした時にはんだ付け部の剥離が往々にして起こる原因が、次に説明するように、銅表面とはんだとの界面に生成したCu-Zn合金層にあることを見出した。

はんだ付けすべき銅ランドに溶融したSn-9Zn合金が付着してランド上にはんだフィレットが形成されると、CuとZnは合金化しやすいため、銅／はんだの界面にCu-Zn合金層ができる。このCu-Zn合金層は、フィレットの裾野となる部分においてフィレット外面に露出している。この外部に露出した部分のCu-Zn合金層に水分が付着すると、合金中のZnが選択的に酸化し、Znが酸化亜鉛に変化する脱亜鉛腐食と呼ばれる現象が起こり、その部分のはんだの結合力が失われる。このCu-Zn合金層の脱亜鉛腐食は、該合金層の外部に露出している部分から、銅／はんだの界面に沿って、徐々にフィレット内部の合金層に進行し、ついにはCu-Zn合金層の全体が脱亜鉛腐食して、はんだ付け部（フィレット）の銅ランドからの剥離が起こる。

一方、Agを添加したSn-Zn系Pbフリーはんだで銅のはんだ付けを行うと、界面には、Cu-Zn-Agの融点の高い合金層ができる。このCu-Zn-Ag合金層は、結合が安定しているため、Znが酸化されにくく、従って脱亜鉛腐食が起こりにくくなっている。そのため、Agを添加したSn-Zn系Pbフリーはんだ（例、Sn-Zn-Ag合金）で

銅のはんだ付けを行うと、長年月にわたって腐食が起こらず、はんだ付け部は剥離しない。この合金にさらにBiを添加すると、はんだ付け不良が発生しにくくなる。しかし、これらの合金粉を用いたソルダペーストでは、微小ボールの発生は防止できない。

Sn-Zn-Ag合金やSn-Zn-Ag-Bi合金のようなSn-Zn-Ag系合金粉を用いたソルダペーストで微小ボールが発生するのは、これらの合金粉中に高融点のZn-Ag金属間化合物が既に形成されているからである。Zn-Agの金属間化合物が存在する合金粉は、液相線温度が高くなるため、完全に溶融するまでは流れにくい。ソルダペーストはプリント基板に塗布したときやリフロー炉で予備加熱したときに、ダレたり、フラックスの流動とともに流れ出たりして、はんだ付け部の外部にはみ出す。このとき、Zn-Agの金属間化合物が存在しているSn-Zn-Ag系鉛フリーはんだは、リフロー時に流れにくいため、はんだ付け部の外部に出たはんだとはんだ付け部にあるはんだが両方とも溶融しても、はんだ付け部の溶融はんだが外部に出て溶融したはんだを引き込むことができず、外部のはんだがそこに残って、ソルダボールとなってしまう。

本発明に従って、Sn-Zn系合金粉とSn-Ag系合金粉とを混合した混合粉を用いたソルダペーストは、それぞれの合金中にはZn-Ag金属間化合物が存在していないため、融点はそれほど高くなり、溶融時に流れやすい。従って、はんだ付け時に、はんだ付け部の外部に出ていたソルダペーストがそこで溶融しても、はんだ付け部で溶融したはんだに引き込まれるため、微小ボールにはならない。この混合粉ソルダペーストは、2種の合金粉が溶融したときにZn-Ag金属間化合物が生成するが、溶融後に生成したZn-Ag金属間化合物は、微小ボール発生に全く関係ない。しかも、Cuにはんだ付けする場合には、はんだ付け部に存在するCuとも合金化して、腐食防止に効果のあるCu-Zn-Ag金属間化合物を生成するようになり、耐食性はさらに向上する。

Sn-Zn系合金粉とSn-Ag系合金粉の一方または両方に、Cu、Bi、In、およびSbから選んだ1種以上の第三元素を添加してもよい。Cuの添加は、耐食性の向上に加え、溶融温度の低下によるリフロー性の改善にも有効である。Biおよび/またはInの添加は、合金粉の溶融温度の低下やはんだ付け性の改善に有効である。Sbは、Znの酸化を抑制して、耐食性を改善する効果を示す。

本発明はまた、上記ソルダペーストを用いてはんだ付けすることにより形成されたはんだ付け部、および上記ソルダペーストを用いてはんだ付けすることにより形成されたはんだ付け部を有するプリント基板にも関する。はんだ付けは好ましくは銅に対して行われる。

本発明において「プリント基板」とは、半導体パッケージなどの電子部品を搭載するプリント基板（プリント配線板）と、半導体チップを搭載する回路基板の両方を包含する意味である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例における微小ボール発生状態を示す写真であり、そして

図2は、比較例における微小ボール発生状態を示す写真である。

発明の詳細な説明

本発明に係るソルダペーストでは、Sn-Zn 系合金粉とSn-Ag 系合金の2種類を混合して使用する。

Sn-Zn 系合金粉は、Sn-Zn、Sn-Zn-Bi、Sn-Zn-In、Sn-Zn-Cu、Sn-Zn-Sb、Sn-Zn-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi、Sn-Zn-Cu-In、Sn-Zn-Cu-Sb、Sn-Zn-Bi-Sb、Sn-Zn-In-Sb、Sn-Zn-Cu-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb、Sn-Zn-Cu-In-Sb、Sn-Zn-Bi-In-Sb、およびSn-Zn-Cu-Bi-In-Sb よりなる群から選ばれた1種または2種以上の合金の粉末である。

Sn-Ag 系合金粉は、Sn-Ag、Sn-Ag-Cu、Sn-Ag-Bi、Sn-Ag-In、Sn-Ag-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi、Sn-Ag-Cu-In、Sn-Ag-Bi-In、Sn-Ag-Cu-Sb、Sn-Ag-Bi-Sb、Sn-Ag-In-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi-In、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb、Sn-Ag-Cu-In-Sb、Sn-Ag-Bi-In-Sb、およびSn-Ag-Cu-Bi-In-Sb よりなる群から選ばれた1種または2種以上の合金の粉末である。

リフロー性を向上させるには、はんだ粉の熔融温度がなるべく低い方がよい。そこで、Sn-Zn 系合金粉の配合量は、混合粉中のZn含有量（前述したように、混合粉を融解した時のZn含有量）が、共晶に近い5～10質量%になるようにする。混合粉のZn含有量5質量%より少なかったり、10質量%より多かったりすると、はんだの液相線が高くなり、はんだ付け温度が高くなる。混合粉中のZn含有量は

、好ましくは6～10質量%、より好ましくは7～9質量%である。

一方、Sn-Ag 系合金粉の配合量は、混合粉中のAg含有量（前述したように、混合粉を融解した時のAg含有量）が0.005～1.5 質量%となるようにする。このAg含有量が0.005 質量%より少ないと、リフロー後に耐食性改善効果が十分に現れない。一方、このAg含有量が1.5 質量%を超えると、リフロー時にはんだボールが多発して、リフロー性が劣化する。混合粉中のAg含有量は、好ましくは0.01～1.0 質量%、より好ましくは0.05～0.5 質量%である。

特に、Sn-Ag 系とSn-Zn 系の各合金粉がいずれも二元合金（即ち、Sn-Ag 合金とSn-Zn 合金）の粉末である場合には、リフロー性の改善のために混合粉のAg含有量は0.3 質量%以下とすることが好ましい。

CuをSn-Zn 系合金粉に添加する場合には、Sn-Zn-Cu、Sn-Zn-Cu-Bi、Sn-Zn-Cu-In、Sn-Zn-Cu-Sb、Sn-Zn-Cu-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb、およびSn-Zn-Cu-In-Sb、Sn-Zn-Cu-Bi-In-Sb よりなる群から選ばれた1種以上の合金の粉末を使用することができる。一方、CuをSn-Ag 系合金粉に添加する場合には、Sn-Ag-Cu、Sn-Ag-Cu-Bi、Sn-Ag-Cu-In、Sn-Ag-Cu-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi-In、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb、Sn-Ag-Cu-In-Sb、およびSn-Ag-Cu-Bi-In-Sb よりなる群から選ばれた1種以上の合金の粉末を使用することができる。

これらのCuを含有する合金粉を使用する場合、その配合量は、混合粉末中のCu含有量が0.002～1.0 質量%になるようにする。混合粉のCu含有量が0.002 質量%より少ないと、混合粉の熔融温度低下の効果が現れない。一方、混合粉のCu含有量が1.0 質量%を越えると、混合粉の液相線温度が高くなり、熔融温度低下の効果が抑制されてしまう。Cu含有量は、好ましくは0.005～0.5 質量%であり、より好ましくは0.01～0.3 質量%である。

Biおよび/またはInをいずれかの合金粉に添加する場合、Sn-Zn 系合金粉としてはSn-Zn-Bi、Sn-Zn-In、Sn-Zn-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi、Sn-Zn-Cu-In、Sn-Zn-Bi-Sb、Sn-Zn-In-Sb、Sn-Zn-Cu-Bi-In、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb、Sn-Zn-Cu-In-Sb、Sn-Zn-Bi-In-Sb、およびSn-Zn-Cu-Bi-In-Sb よりなる群から選ばれた1種以上が、Sn-Ag 系合金粉としてはSn-Ag-Bi、Sn-Ag-In、Sn-Ag-Cu-Bi、Sn-Ag-Cu-In、Sn-Ag-Bi-In、Sn-Ag-Bi-Sb、Sn-Ag-In-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi-In、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb、Sn-Ag-Cu-In-Sb、Sn-Ag-Bi-In-Sb、およびSn-Ag-Cu-Bi-In-Sb よりなる群から選

ばれた1種以上が使用できる。

これらのBiおよび／またはInを含有する合金粉を使用する場合、その配合量は、混合粉中のBiとInのそれぞれの含有量が0.005～15質量%となるようにする。Bi、Inの含有量が0.005質量%より少ないと、熔融温度低下の効果が現れない。この含有量が15質量%を越えると、Sn-Bi共晶温度である139℃、或いはSn-In共晶温度である117℃の影響が大きく現れてくるようになるため、はんだの耐熱性が低下し、はんだ付け部における発熱部品の発熱により強度が低下することがある。この含有量は好ましくは0.01～5質量%である。BiとInの両方を添加する場合には、混合粉中のBiとInの含有量の合計が0.005～15質量%となるようにすることが好ましい。

Sbを合金粉に添加する場合、Sn-Zn系合金粉としては、Sn-Zn-Sb、Sn-Zn-Cu-Sb、Sn-Zn-Bi-Sb、Sn-Zn-In-Sb、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb、Sn-Zn-Cu-In-Sb、Sn-Zn-Bi-In-Sb、およびSn-Zn-Cu-Bi-In-Sbよりなる群から選ばれた1種以上が、Sn-Ag系合金粉としては、Sn-Ag-Sb、Sn-Ag-Cu-Sb、Sn-Ag-Bi-Sb、Sn-Ag-In-Sb、Sn-Ag-Cu-In-Sb、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb、Sn-Ag-Bi-In-Sb、およびSn-Ag-Cu-Bi-In-Sbよりなる群から選ばれた1種以上が使用できる。

これらのSbを含有する合金粉を使用する場合、その配合量は、混合粉末中のSb含有量が0.005～1.0質量%になるようにする。混合粉中のSb含有量が0.005質量%より少ないと、耐食性の向上効果が現れない。一方、Sb含有量が1.0質量%を越えると、濡れ性に悪影響が現れてくるようになる。混合粉中のSb含有量は、好ましくは0.01～0.1質量%である。

本発明では、二元のSn-Zn合金の粉末と二元のSn-Ag合金の粉末の組み合わせでもよい。しかし、Sn-Zn系合金粉またはSn-Ag系合金粉の少なくとも一方が、前述した少なくとも1種の他の合金元素を含有する三元以上の合金の粉末である方が、リフロー性が良好となり、微小ボールの発生はより少なくなるので、好ましい。その理由は、三元以上の合金は二元合金に比べて融点が下がり、固相線温度と液相線温度の間隔が広くなるためと思われる。

Sn-Zn系合金粉とSn-Ag系合金粉の混合割合については、次に説明するように、混合粉中のSn-Ag系合金粉の割合が30質量%以下であることが好ましい。

電子部品の熱損傷を考慮して、溶ダペーストのリフロー温度を230℃以下に

する場合、Sn-Zn 系合金よりも高融点のSn-Ag 系合金の融点は、250℃以下であればよい。Sn-Ag 系合金の融点が250℃であっても、230℃のリフロー温度でこの合金の粉末まで溶融するのは、混合粉のソルダペーストであるためである。つまり、混合粉のうち低融点のSn-Zn系合金粉が230℃以下のリフロー温度で先に溶融すると、この溶融した低融点合金の融液が高融点のSn-Ag 系合金粉に拡散して、この高融点合金粉を溶かすようになる。しかし、高融点のSn-Ag 系合金粉の融点が高すぎると、上記メカニズムで高融点合金粉が溶けるまでに長い時間がかかる。そこで、高融点のSn-Ag 合金粉の融点は250℃以下が適当である。Sn-Ag 系合金で融点を250℃以下にするにはAgの最大添加量は5質量%である。一方、本発明では混合粉のAgの含有量は1.5質量%以下である。Ag含有量が最大5質量%のSn-Ag 系混合粉を配合して混合粉のAg含有量を1.5質量%以下にするには、Sn-Ag 系合金粉の配合量は最大30質量%となる。

本発明のソルダペーストは、Sn-Zn 系合金粉とSn-Ag 系合金粉を上記の割合で混合して含有する。使用する各合金粉は、平均粒径が典型的には10~50 μ mの範囲であり、例えばガスアトマイズ法により製造したものでよい。

この混合合金粉をフラックスと混練してソルダペーストにする。フラックスとしては、従来よりSn-Zn 系合金粉のソルダペーストの製造に使用されてきたものを使用することが好ましい。そのようなフラックスの例は、活性剤（例、アミン臭化水素酸塩）とチキソ剤（例、硬化ヒマシ油）を含有するロジンフラックスであるが、それに限られるものではない。このフラックスは、特開平10-175092号に開示されているように、ハロゲン含有脂肪族化合物もしくは芳香族化合物、界面活性剤等の1種または2種以上の添加成分をさらに含有する。

合金粉とフラックスの混合比は、塗布に適したコンシステンシーを有するソルダペーストが得られるように選択する。例えば、合金粉がソルダペーストの80~95質量%、好ましくは85~95質量%を占めることができる。

本発明に係るソルダペーストを用いてリフロー法により形成されたはんだ付け部やプリント基板は、Sn-Zn 系合金粉とSn-Ag 系合金粉との混合粉を用いたソルダペーストではんだ付けを行うため、はんだ付け不良や微小ボールのない信頼性に優れたものとなる。

実施例

それぞれ表1、2に示す組成を持つSn-Zn系合金粉とSn-Ag系合金粉をガスアトマイズ法により得た。これらの合金粉の平均粒径は10~50 μ mの範囲内であった。それらの合金粉を表1、2に示す配合比率で混合した混合粉を、活性剤としてジフェニルグアニジンHBrを、チキソ剤として硬化ヒマシ油を含有する重合ロジン系フラックス（溶媒は α -テルピネオール）と混合してソルダペーストを調製した。表1、2には、混合粉の組成も示す。

これらのソルダペーストについて、下記の性能を調査した。

[耐食性]

試験片：ソルダペーストに用いた混合粉を250℃に加熱して調製した溶融はんだ合金に、0.3 mm×10 mm×15 mmのタフピッチ銅板を深さ15 mmまで浸漬して、はんだ付け試験片を作製する。

試験方法：はんだ付け試験片を温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に1000時間放置した後、エポキシ系の埋め込み樹脂にて固定して断面研磨を施す。この断面を走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散形元素分析装置により観察して、はんだ付け部界面の腐食酸化の有無を調べる。

結果：はんだ付け部界面に腐食酸化による酸化物層形成がみられない場合、或いは酸化物層形成が少ない場合は可、はんだ付け部界面に腐食酸化による酸化物層形成が多くみられる場合、或いは界面剥離がみられる場合は不可とする。

[リフロー性]

試験片：0.65 mmピッチQFPパターンの銅配線プリント基板に、0.15 mm厚のメタルスクリーンを使用してソルダペーストを印刷塗布する。この基板にQFPを搭載した後、ピーク温度が210~220℃になるようにリフロー炉で加熱してはんだ付けを行い、試験片とする。

結果：はんだ接合部のはんだ表面及びその周辺で、微小ボール発生の程度を肉眼で観察する。判定基準は次の通りである。優：微小ボールが非常に少ない、良：微小ボールが少ない、可：微小ボールが若干発生、不可：微小ボールが多発とする。不可は採用不可である。

図1に実施例13における微小ボール発生状態の写真、図2に比較例5における微小ボール発生状態の写真を示す。微小ボール発生状態の写真から、実施例では

微小ボールの発生が皆無であり、比較例でははんだ付け部の周辺に多数の微小ボールが発生していることが分かる。

〔QFP接合強度〕

試験片：リフロー性の評価に用いた、QFPをリフロー法ではんだ付けした銅配線プリント基板を用いて接合強度を測定する。

試験方法：試験片を温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に1000時間放置した後、QFP接合部にフックを引っ掛けて、斜め45度の角度で引張試験を行い、接合強度を測定し、初期強度と比較する。

結果：はんだ接合部界面で腐食酸化が進行すると、接合強度の低下がみられ、破壊モードが界面剥離となる。

表1、2からわかるように、本発明に従ってSn-Zn系合金粉とSn-Ag系合金粉との混合粉を用いて調製したソルダペーストは、耐食性が良好で、リフロー性もよい。また、このソルダペーストを用いてはんだ付けしたはんだ付け部とプリント基板は、耐食性が高いため、80℃、相対湿度85%という高温高湿条件下で1000時間放置後も高い接合強度を保持しており、長期使用に耐える。

本発明のソルダペーストは、Sn-Zn系のソルダペーストであるにもかかわらず、はんだ付け性、耐食性、およびリフロー性が良好であるため、はんだ付け時に未はんだやディウエット等の不良が発生せず、また長年月の使用においても長寿命化が図れ、しかも微小ボールの発生が極めて少ないという、従来のSn-Zn系にない優れた効果を奏するものである。その結果、はんだ付け不良や微小ボールのない信頼性のあるはんだ付け部とプリント基板を与えることができる。

表1

	粉末粉(質量%)		配合比率(質量%)		溶融後組成(質量%)						特性		
	Sn-Zn系	Sn-Ag系	Sn-Zn系	Sn-Ag系	Sn	Ag	Zn	Cu	Bi	In	Sb	腐食試験	リフロー性
1	Sn-11Zn	Sn-3.5Ag	91.0	9.0	残	0.3	10.0					可	可
2	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag	99.7	0.3	残	0.01	9.0					可	可
3	Sn-5Zn	Sn-3.5Ag	99.7	0.3	残	0.01	5.0					可	可
4	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag	97.1	2.9	残	0.1	8.7					可	可
5	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag	99.85	0.15	残	0.005	9.0					可	可
6	Sn-9Zn	Sn-4Ag-0.5Cu	99.6	0.4	残	0.02	9.0	0.002				可	可
7	Sn-9Zn	Sn-3Ag-0.5Cu	98.7	3.3	残	0.1	8.7	0.02				可	可
8	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-1Cu	71.0	29.0	残	1	6.4	0.3				可	可
9	Sn-9Zn	Sn-4Ag-0.5Cu	75.0	25.0	残	1	6.8	0.1				可	可
10	Sn-9Zn-1Cu	Sn-3.5Ag-1Cu	80.0	20.0	残	0.7	7.2	1.0				可	可
11	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-2Bi	98.7	0.3	残	0.01	9.0		0.008			可	可
12	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-2Bi	71.0	29.0	残	1	6.4		0.6			可	可
13	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3.5Ag	97.1	2.9	残	0.1	7.8		2.9			可	可
14	Sn-9Zn	Sn-1Ag-5Bi	90.0	10.0	残	0.1	8.1		5.7			可	可
15	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3.5Ag-2Bi	98.6	1.4	残	0.05	7.9		3.0			可	可
16	Sn-8Zn-3In	Sn-3.5Ag	97.1	2.9	残	0.1	7.8			2.9		可	可
17	Sn-9Zn	Sn-1Ag-50In	90.0	10.0	残	0.1	8.1			5.0		可	可
18	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-2In	99.7	0.3	残	0.01	9.0			0.0		可	可
19	Sn-8Zn-3Bi-0.1Cu	Sn-3Ag-0.5Cu	96.7	3.3	残	0.1	7.7	0.1	2.9			可	可
20	Sn-9Zn	Sn-2Ag-0.5Cu-15Bi	75.0	25.0	残	0.5	6.8	0.1	3.8			可	可
21	Sn-8Zn-12Bi	Sn-2Ag-0.5Cu-25Bi	80.0	20.0	残	0.4	6.4	0.1	15.0			可	可
22	Sn-9Zn	Sn-3Ag-0.7Cu-5In	96.7	3.3	残	0.1	8.7	0.02		0.17		可	可
23	Sn-8Zn-12In	Sn-2Ag-0.5Cu-25In	80.0	20.0	残	0.4	6.4	0.1		15.0		可	可
24	Sn-8Zn-3In-0.1Cu	Sn-3Ag-0.5Cu	96.7	3.3	残	0.1	7.7	0.1		2.9		可	可
25	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In	97.1	2.9	残	0.1	8.7		0.01	0.2		可	可
26	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In	71.0	29.0	残	1	6.4		0.1	2.3		可	可
27	Sn-8Zn-3In	Sn-3.5Ag-2Bi	97.1	2.9	残	0.1	7.8		0.1	2.9		可	可
28	Sn-8Zn-3Bi-3In	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In	97.1	2.9	残	0.1	7.8		2.9	3.1		可	可
29	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3Ag-0.7Cu-1In	83.3	16.7	残	0.5	6.7	0.1	2.5	0.2		可	可
30	Sn-9Zn	Sn-3Ag-0.7Cu-1Bi-2.5In	93.0	7.0	残	0.2	8.4	0.05	0.07	0.2		可	可
31	Sn-8Zn-3Bi-3In-0.1Cu	Sn-3Ag-0.5Cu	96.7	3.3	残	0.1	7.7	0.1	2.9	2.9		可	可
32	Sn-9Zn	Sn-3.4Ag-3Sb	95.0	5.0	残	0.17	8.6				0.15	可	可
33	Sn-8Zn	Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.35b	98.3	1.7	残	0.005	8.8	0.01			0.005	可	可

実施例

表2

	粉末粉(質量%)		配合比率(質量%)		溶融後組成(質量%)						特性		
	Sn-Zn系	Sn-Ag系	Sn-Zn系	Sn-Ag系	Sn	Ag	Zn	Cu	Bi	In	Sb	腐食試験	リフロー性
34	Sn-8Zn	Sn-3.4Ag-0.7Cu-0.3Sb	95.0	5.0	残	0.17	8.6	0.04			0.015	可	良
35	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3.4Ag-3Sb	98.3	1.7	残	0.06	7.8		2.9		0.05	可	優
36	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3.4Ag-3Bi-1Sb	95.0	5.0	残	0.15	7.8		3.0		0.05	可	優
37	Sn-11Zn	Sn-3.5Ag-1.5In-0.3Sb	70.0	30.0	残	1.1	7.7			4.5	0.09	可	優
38	Sn-8Zn-3Bi-0.1Cu-0.05Sb	Sn-3.4Ag-0.5Cu	95.0	5.0	残	0.15	7.8	0.1	2.9		0.05	可	優
39	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb	97.5	2.5	残	0.09	7.8	0.03	0.7		0.1	可	優
40	Sn-8Zn-3Bi-0.8Sb	Sn-1Ag-1Cu-3Sb	95.0	5.0	残	0.05	7.6	0.05	2.9		0.9	可	良
41	Sn-8Zn-3In-0.05Sb	Sn-3Ag-0.5Cu	95.0	5.0	残	0.15	7.8	0.03		2.9	0.05	可	優
42	Sn-8Zn-3In-0.1Cu-0.05Sb	Sn-3Ag-0.5Cu	95.0	5.0	残	0.15	7.6	0.1		2.9	0.05	可	優
43	Sn-9Zn-0.05Sb	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In	95.0	5.0	残	0.18	8.8		0.03	0.4	0.05	可	優
44	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In-0.5Sb	95.0	5.0	残	0.18	8.8		0.03	0.4	0.03	可	優
45	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3.5Ag-0.7Cu-1.5In-1.5Sb	98.5	1.5	残	0.05	7.9	0.01	3.0	0.02	0.02	可	優
46	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3Ag-0.7Cu-1Bi-2.5In-0.5Sb	95.0	5.0	残	0.15	7.6	0.04	2.9	0.13	0.03	可	優
47	Sn-8Zn-0.1Cu-0.05Sb	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In	95.0	5.0	残	0.18	8.8	0.1	0.03	0.4	0.05	可	優
48	Sn-8Zn-3Bi-3In-0.05Sb	Sn-3Ag-0.5Cu	95.0	5.0	残	0.15	7.6	0.03	2.9	2.9	0.05	可	優
49	Sn-8Zn-3Bi-3In-0.1Cu-0.05Sb	Sn-3Ag-0.5Cu	95.0	5.0	残	0.15	7.6	0.1	2.9	2.9	0.05	可	優
1	Sn-9Zn	-	0.0	100.0	残		9					不可	優
2	Sn-8Zn-3Bi	-	0.0	100.0	残		8		3.0			不可	優
3	Sn-9Zn-0.01Ag	-	0.0	100.0	残	0.01	9					可	不可
4	Sn-9Zn-0.1Ag	-	0.0	100.0	残	0.1	9					可	不可
5	Sn-9Zn-1Ag	-	0.0	100.0	残	1	9					可	不可
6	Sn-8Zn-3Bi-0.1Ag	-	0.0	100.0	残	0.1	8		3			可	不可
7	Sn-14Zn	Sn-3.5Ag	99.7	0.3	残	0.01	14					可	不可
8	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag	99.7	0.3	残	0.01	3.0					可	不可
9	Sn-9Zn	Sn-3Ag	99.9	0.1	残	0.003	9.0					可	不可
10	Sn-11Zn	Sn-7Ag	75.0	25.0	残	1.8	8.3					不可	良
11	Sn-9Zn	Sn-3.5Ag	30.0	70.0	残	2.5	2.7					可	不可
12	Sn-9Zn	Sn-5Ag	60.0	40.0	残	2	5.4					可	不可
13	Sn-9Zn-1Cu	Sn-3.5Ag-1.5Cu	75.0	25.0	残	0.9	6.8	1.1				可	不可
14	Sn-9Zn	Sn-3Ag-3Sb	99.9	0.1	残	0.003	9.0				0.003	不可	可
15	Sn-8Zn-3Bi	Sn-3Sb	96.7	3.3	残		7.7		2.9		0.1	不可	良
16	Sn-8Zn-3Bi-0.8Sb	Sn-1Ag-1Cu-5Sb	90.0	10.0	残	0.05	7.6	0.05	2.9		1.2	可	不可

実施例

比較例

請求の範囲

1. 合金粉とフラックスを混練した溶ダペーストにおいて、該合金粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-In 合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi 合金粉、Sn-Zn-Cu-In 合金粉、Sn-Zn-Cu-Sb 合金粉、Sn-Zn-Bi-Sb 合金粉、Sn-Zn-In-Sb 合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-In合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-In-Sb 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-In合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi 合金粉、Sn-Ag-Cu-In 合金粉、Sn-Ag-Bi-In 合金粉、Sn-Ag-Cu-Sb 合金粉、Sn-Ag-Bi-Sb 合金粉、Sn-Ag-In-Sb 合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi-In合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-In-Sb合金粉、Sn-Ag-Bi-In-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi-In-Sb 合金粉の中から選んだ少なくとも二種以上の混合粉であり、この混合粉の組成が、本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、場合によりCuが 0.002～1.0 質量%、場合によりBiが 0.005～15質量%、場合によりInが 0.005～15質量%、場合によりSbが 0.005～1.0 質量%、残部Snである、溶ダペースト。

2. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉およびSn-Ag 合金粉からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～0.3 質量%、残部Snである、請求項1に記載の溶ダペースト。

3. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Ag 合金粉、およびSn-Ag-Cu合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Cuが 0.002～1.0 質量%、残部Snである、請求項1に記載の溶ダペースト。

4. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Ag 合金粉、およびSn-Ag-Bi合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Biが 0.005～15質量%、残部Snである、請求項1に記載の溶ダペースト。

5. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Ag 合金粉、およびSn-Ag-In合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Inが 0.005～15質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

6. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、およびSn-Ag-Cu-Bi 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Cuが 0.002～1.0 質量%、Biが 0.005～15質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

7. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Cu-In 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-In合金粉、およびSn-Ag-Cu-In 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Cuが 0.002～1.0 質量%、Inが 0.005～15質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

8. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Bi-In 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-In合金粉、およびSn-Ag-Bi-In 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Biが 0.005～15質量%、Inが 0.005～15質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

9. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi 合金粉、Sn-Zn-Cu-In 合金粉、Sn-Zn-Bi-In 合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-In合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-In合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi 合金粉、Sn-Ag-Cu-In 合金粉、Sn-Ag-Bi-In 合金粉、およびSn-Ag-Cu-Bi-In合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Cuが 0.002～1.0

質量%、Biが 0.005～15質量%、Inが 0.005～15質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

10. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Ag 合金粉、およびSn-Ag-Sb合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Sbが 0.005～1.0 質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

11. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-Sb 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、およびSn-Ag-Cu-Sb 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Cuが 0.002～1.0 質量%、Sbが 0.005～1.0 質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

12. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-Sb 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、およびSn-Ag-Bi-Sb 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Biが 0.005～15質量%、Sbが 0.005～1.0 質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

13. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-In-Sb 合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-In合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、およびSn-Ag-In-Sb 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Inが 0.005～15質量%、Sbが 0.005～1.0 質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

14. 前記混合粉が、Sn-Zn 合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi 合金粉、Sn-Zn-Cu-Sb 合金粉、Sn-Zn-Bi-Sb 合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb合金粉、Sn-Ag 合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi 合金粉、Sn-Ag-Cu-Sb 合金粉、Sn-Ag-Bi-Sb 合金粉、お

よびSn-Ag-Cu-Bi-Sb合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが5～10質量%、Agが0.005～1.5質量%、Cuが0.002～1.0質量%、Biが0.005～15質量%、Sbが0.005～1.0質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

15. 前記混合粉が、Sn-Zn合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-In合金粉、Sn-Zn-Cu-Sb合金粉、Sn-Zn-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-In-Sb合金粉、Sn-Ag合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-In合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-In合金粉、Sn-Ag-Cu-Sb合金粉、Sn-Ag-In-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-In-Sb合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが5～10質量%、Agが0.005～1.5質量%、Cuが0.002～1.0質量%、Inが0.005～15質量%、Sbが0.005～1.0質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

16. 前記混合粉が、Sn-Zn合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-In合金粉、Sn-Zn-Bi-Sb合金粉、Sn-Zn-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-In-Sb合金粉、Sn-Ag合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-In合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、Sn-Ag-Bi-In合金粉、Sn-Ag-Bi-Sb合金粉、Sn-Ag-In-Sb合金粉、およびSn-Ag-Bi-In-Sb合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが5～10質量%、Agが0.005～1.5質量%、Biが0.005～15質量%、Inが0.005～15質量%、Sbが0.005～1.0質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

17. 前記混合粉が、Sn-Zn合金粉、Sn-Zn-Bi合金粉、Sn-Zn-In合金粉、Sn-Zn-Cu合金粉、Sn-Zn-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-In合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi合金粉、Sn-Zn-Cu-In合金粉、Sn-Zn-Cu-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-Sb合金粉、Sn-Zn-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-In合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Bi-In-Sb合金粉、Sn-Zn-Cu-Bi-In-Sb合金粉、Sn-Ag合金粉、Sn-Ag-Cu合金粉、Sn-Ag-Bi合金粉、Sn-Ag-In合金粉、Sn-Ag-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi合金粉、Sn-Ag-Cu-In合金粉、Sn-Ag-Bi-In合金粉、Sn-Ag-Cu-Sb合金粉、Sn-Ag-Bi-Sb合

金粉、Sn-Ag-In-Sb 合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi-In合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-In-Sb合金粉、Sn-Ag-Bi-In-Sb合金粉、Sn-Ag-Cu-Bi-In-Sb 合金粉よりなる群から選んだ少なくとも二種からなり、その組成が本質的にZnが 5～10質量%、Agが 0.005～1.5 質量%、Cuが 0.002～1.0 質量%、Biが 0.005～15質量%、Inが 0.005～15質量%、Sbが 0.005～1.0 質量%、残部Snである、請求項1に記載のソルダペースト。

18. Sn-Ag 合金粉およびSn-Ag に第三元素を一種以上添加したSn-Ag 系合金粉の合計量が混合粉の30質量%以下である、請求項1～17いずれかに記載のソルダペースト。

19. 請求項1～17のいずれかに記載のソルダペーストを用いて形成されたはんだ付け部。

20. 請求項1～17のいずれかに記載のソルダペーストを用いて形成されたはんだ付け部を有するプリント基板。

1/1

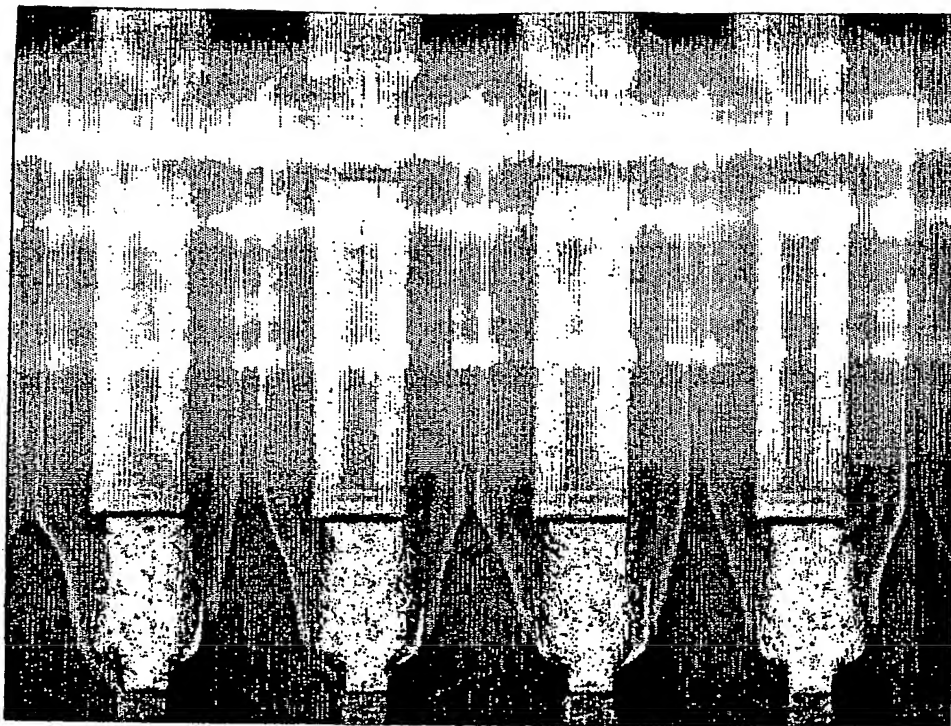


Fig. 1

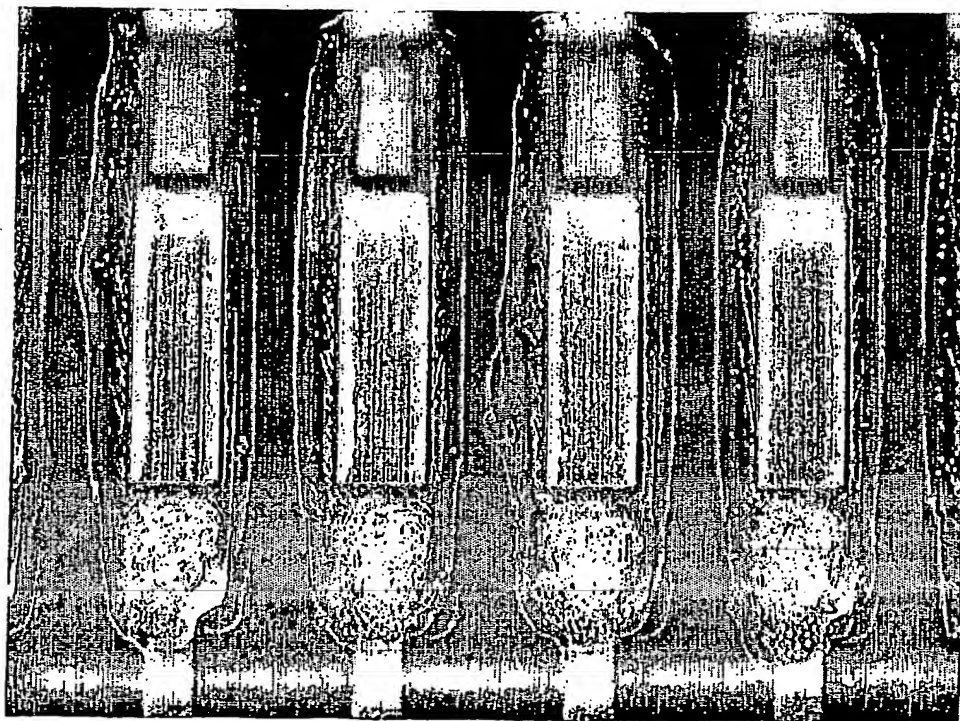


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B23K35/22, 35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B23K35/22-35/26Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-138292 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; tables 1-1, 1-2, 1-3 (Family: none)	1, 18-20 2 3-17
A	JP 9-295182 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims; table 2 (Family: none)	1-20
A	JP 9-277082 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; example 1 (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2004 (29.06.04)Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0855242 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 29 July, 1998 (29.07.98), Claims; tables 1, 3 & US 6241942 B1 & JP 9-94687 A	1-20
A	JP 10-249579 A (Sony Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 9-174278 A (Hitachi, Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims (Family: none)	1-20
Y A	EP 0704272 A1 (AT & T CORP.), 03 April, 1996 (03.04.96), Claims; table 1 & US 5698160 A & JP 8-118067 A	2 3-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B23K 35/22, 35/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B23K 35/22- 35/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 11-138292 A (昭和電工株式会社) 1999. 05. 25, 特許請求の範囲, 表1-1, 表1-2, 表1-3 (ファミリーなし)	1, 18-20 2 3-17
A	JP 9-295182 A (松下電器産業株式会社) 1997. 11. 18, 特許請求の範囲, 表2 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 9-277082 A (千住金属工業株式会社) 1997. 10. 28, 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 2004

国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 0855242 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL C O., LTD.) 1998. 07. 29, 請求の範囲, 表1, 表3 & US 6241942 B1 & JP 9-94687 A	1-20
A	JP 10-249579 A (ソニー株式会社) 1998. 0 9. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 9-174278 A (株式会社日立製作所) 1997. 07. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
Y A	EP 0704272 A1 (AT & T CORP.) 1996. 04. 0 3, 請求の範囲, 表1 & US 5698160 A & JP 8-118067 A	2 3-17